

SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN  
EMPILEMENT COUCHE A PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE /SOUS-COUCHE  
DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE

5

La présente invention concerne les substrats tels  
que les substrats en verre, en matériau vitrocéramique ou  
en matière plastique qui ont été munis d'un  
revêtement à propriété photocatalytique pour leur conférer  
10 une fonction dite anti-salissures ou auto-nettoyante.

Une application importante de ces substrats  
concerne des vitrages, qui peuvent être d'applications très  
diverses, des vitrages utilitaires aux vitrages utilisés  
dans l'électroménager, des vitrages pour véhicules aux  
15 vitrages pour bâtiments.

Elle s'applique aussi aux vitrages réfléchissants  
du type miroir (miroir pour habitations ou rétroviseur de  
véhicule) et aux vitrages opacifiés du type allège.

L'invention s'applique aussi, similairement, aux  
20 substrats non transparents, comme des substrats de  
céramique ou tout autre substrat pouvant notamment être  
utilisé comme matériau architectural (métal, carrelages...)  
Elle s'applique de préférence, quelle que soit la nature du  
substrat, à des substrats sensiblement plans ou légèrement  
25 bombés.

Les revêtements photocatalytiques ont déjà été  
étudiés, notamment ceux à base d'oxyde de titane  
cristallisé sous forme anatase. Leur capacité à dégrader  
les salissures d'origine organique ou les micro-organismes  
30 sous l'effet de rayonnement U.V. est très intéressante.  
Ils ont aussi souvent un caractère hydrophile, qui permet  
l'évacuation des salissures minérales par projection d'eau  
ou, pour les vitrages extérieurs, par la pluie.

Ce type de revêtement aux propriétés anti-salissures, bactéricides, algicides, a déjà été décrit, notamment dans le brevet WO 97/10186, qui en décrit plusieurs modes d'obtention.

5 Pour exercer sa fonction anti-salissures (hydrophilie et destruction des chaînes de polluants organiques),  $\text{TiO}_2$  doit être au moins en partie cristallisé dans la structure anatase. Sinon  $\text{TiO}_2$  n'est pas fonctionnel et nécessite un traitement thermique après  
10 dépôt afin d'acquérir la structure cristallographique qui le rend efficace.

Ainsi, dans la mesure où  $\text{TiO}_2$  est déposé par une technique de pyrolyse en phase gazeuse (de type CVD) impliquant une haute température, il a spontanément la  
15 bonne structure. S'il est déposé à froid (température ambiante), notamment par une technique de dépôt sous vide, il ne devient fonctionnel qu'après un traitement thermique adapté.

La présente invention vise à proposer une  
20 solution pour obtenir le bon état de  $\text{TiO}_2$  sans faire nécessairement appel à une étape de chauffage. (Il n'est cependant pas exclu qu'une telle étape de chauffage (trempe, recuit) soit envisagée dans certains cas tels que des applications de sécurité ou de durcissement de la  
25 surface du verre.

A cet effet, il est proposé, selon la présente invention, de déposer, juste avant le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$ , une sous-couche qui fournira une base appropriée pour une bonne croissance de la couche de  $\text{TiO}_2$  (croissance  
30 hétéroépitaxiale), cette sous-couche étant avantageusement déposée à la température ambiante et sans nécessiter non plus le chauffage du substrat.

Par la demande internationale WO 02/40417, il est décrit le dépôt d'une sous-couche de  $ZrO_2$  puis de  $TiO_2$  dans de très nombreuses conditions possibles, avec nécessité d'un chauffage, sans que la formation prioritaire d'anatase ne soit mise en évidence, la forme rutile étant également favorisée.

La présente invention a donc d'abord pour objet une structure comprenant un substrat portant, sur au moins une partie de sa surface, une couche à propriété photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) au moins en partie cristallisé dans sa forme anatase, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous d'au moins une couche de  $TiO_2$ , une sous-couche (SC) présentant une structure cristallographique ayant permis une assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de  $TiO_2$ , la propriété photocatalytique ayant été acquise sans une quelconque étape de chauffage.

La sous-couche (SC) est notamment à base d'un composé cristallisé dans un système cubique ou tétragonal et présentant une maille dont la dimension est celle de  $TiO_2$  cristallisé sous forme anatase à  $\pm 8\%$  près, notamment à  $\pm 6\%$  près.

De préférence, la sous-couche (SC) est constituée de  $ATiO_3$ , A désignant le baryum ou le strontium.

L'épaisseur de la sous-couche (SC) n'est pas critique. On peut citer notamment des valeurs comprises entre 10 et 100 nm pour cette épaisseur.

Le substrat est constitué par exemple par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, le cas échéant, reçu au moins une autre couche

fonctionnelle avant l'application de la sous-couche (SC) (dans le cas de plus d'une couche, on peut également parler d'empilement de couches).

Les applications des plaques ont été évoquées ci-dessus. Quant aux fibres, on peut citer leur application à la filtration de l'air ou de l'eau, ainsi que des applications bactéricides.

Dans le cas où le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) peut être une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique. Une telle migration est susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600°C. De telles couches formant barrière aux alcalins sont connues, et on peut citer les couches de SiO<sub>2</sub>, SiOC, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, d'épaisseur par exemple d'au moins 50 nm, comme décrit dans la demande internationale PCT WO 02/24971.

Au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) peut être une couche à fonctionnalité optique (avantageusement pour ajuster l'optique en réflexion), une couche de contrôle thermique ou une couche conductrice.

Les couches à fonctionnalité optique sont notamment des couches anti-reflet, de filtration de rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, etc.. On peut citer les couches de SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> amorphe ou cristallisé et photocatalytique, SnO<sub>2</sub>, ZnO.

Les couches de contrôle thermique sont notamment les couches de contrôle solaire, ou les couches dites bas-émissives.

Les couches conductrices sont notamment les couches chauffantes, d'antenne ou anti-statiques, parmi ces couches, on peut compter les réseaux de fils conducteurs.

A titre d'exemple, on peut mentionner les substrats en verre ou en matériau vitrocéramique, notamment

de type plaques, ayant reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.

- 5 La couche à base de  $\text{TiO}_2$  est constituée par du  $\text{TiO}_2$  seul ou par du  $\text{TiO}_2$  dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.

Conformément à des caractéristiques intéressantes  
10 de la présente invention :

- la couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique (magnétron) et/ou faisceau d'ions ;
- 15 - la sous-couche (SC) a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions ;
- $\text{ATiO}_3$  a été déposé à température ambiante par  
20 pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation de cibles céramiques choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et ATi ;  
l'alimentation étant une alimentation radiofréquence  
25 et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;  
l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère  
30 réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATi ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ;  
la couche de  $\text{TiO}_2$  ayant été déposée dans une étape suivante dans la même enceinte de pulvérisation  
35 cathodique.

La couche de  $\text{TiO}_2$  peut être revêtue par au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  $\text{TiO}_2$ , telle que  $\text{SiO}_2$ .

Les couches destinées à être en contact avec l'atmosphère dans la structure finie sont, suivant les cas, des couches hydrophiles ou hydrophobes.

La présente invention a également pour objet l'application de  $\text{ATiO}_3$  à la constitution d'une couche d'assistance à la cristallisation dans la forme anatase par croissance hétéroépitaxiale d'une couche supérieure à base de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, A désignant le baryum ou le strontium.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une structure telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une sous-couche de  $\text{ATiO}_3$ , A représentant le baryum ou le strontium, puis une couche de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  $\text{TiO}_2$  pouvant ensuite être déposée le cas échéant sur cette dernière.

On peut effectuer successivement le dépôt de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$  et celui de la couche de  $\text{TiO}_2$  à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et  $\text{ATi}$ , l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de

l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de ATi ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ; et la cible utilisée pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  étant Ti ou  $\text{TiO}_x$ ,  
5  $0 < x < 2$ .

Dans le cas d'un dépôt de  $\text{ATiO}_3$  par pulvérisation cathodique sous vide, la pression peut être comprise entre  $10^{-1}$  et 2,5 Pa.

Dans le cas où  $\text{TiO}_2$  est déposé par pulvérisation  
10 cathodique, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, l'alimentation est généralement une alimentation en courant continu ou en courant alternatif, et la pression est avantageusement de l'ordre de 1-3 Pa.

Conformément à la présente invention, on peut ne  
15 pas effectuer d'étape de traitement thermique après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le cas échéant (de la) ou des sur-couche(s).

Dans le cas où l'on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, on peut  
20 avant l'application de la sous-couche (SC), déposer sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et  
25 le cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre  $250^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour le recuit, et à une température d'au moins  $600^\circ\text{C}$  pour la trempe.

Les opérations de trempe ou de recuit peuvent  
30 être effectuées dans des cas où l'on souhaiterait améliorer l'activité de la couche de  $\text{TiO}_2$ .

Les constituants possibles des couches barrières ci-dessus ont été décrits ci-dessus. De telles couches peuvent être déposées par pulvérisation cathodique, le cas  
35 échéant assistée par champ magnétique, à partir des cibles connues (par exemple Si:Al dans le cas d'une couche de  $\text{SiO}_2$

dopé aluminium), avantageusement en mode pulsé, AC (courant alternatif) ou DC (courant continu), sous une pression de  $10^{-1}$  à 1 Pa, et sous argon et oxygène gazeux.

Avant l'application de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$ , on peut aussi déposer au moins une couche fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

La présente invention a également pour objet un vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou plus d'une structure telle que définie ci-dessus, la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche associée pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle. Ces couches fonctionnelles peuvent être choisies parmi celles décrites ci-dessus.

De tels vitrages trouvent leur application comme vitrage « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine, serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent, vitrage photovoltaïque.



Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 (de l'invention) : Empilement

5 verre/SiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Sur une plaque de verre d'une épaisseur de 4 mm on a effectué le dépôt des couches successives suivantes :

- 10 - une couche de SiO<sub>2</sub> de 150 nm d'épaisseur ;  
- une couche de BaTiO<sub>3</sub> de 10 nm d'épaisseur ; et  
- une couche de TiO<sub>2</sub> de 100 nm d'épaisseur.

Les trois couches ci-dessus de SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> ont été déposées par pulvérisation cathodique assistée  
15 par champ magnétique (magnétron) dans les conditions respectives suivantes :

- couche de SiO<sub>2</sub> à partir d'une cible Si:Al, avec une alimentation en mode pulsé (fréquence de changement de polarité de 30 kHz) sous une pression de  $2 \times 10^{-3}$  mbar  
20 (0,2 Pa), une puissance de 2000 W, et 15 sccm d'Ar et 15 sccm d'O<sub>2</sub> ;
- couche de BaTiO<sub>3</sub> à partir d'une cible de BaTiO<sub>3</sub>, avec une alimentation radiofréquence, sous une pression de  $4,4 \times 10^{-3}$  mbar (0,44 Pa), une puissance de 350 W, et  
25 50 sccm d'argon ;
- couche de TiO<sub>2</sub> déposée à partir d'une cible de TiO<sub>x</sub>, avec une alimentation en courant continu, sous une pression de  $24 \times 10^{-3}$  mbar (2,4 Pa), une puissance de 2000 W, 200 sccm d'Ar et 2 sccm d'O<sub>2</sub>.

30

Exemple 2 (de l'invention)

On a fabriqué le même empilement qu'à l'Exemple 1 excepté que la couche de BaTiO<sub>2</sub> présentait une épaisseur de

35 20 nm.

Exemple 3 (comparatif) : Empilement verre/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

On a fabriqué l'empilement ci-dessus dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on n'a pas  
5 déposé la couche de BaTiO<sub>3</sub>.

Exemple 4 : Evaluation de l'activité photocatalytique

On a évalué l'activité photocatalytique de la  
10 couche de TiO<sub>2</sub> de chacun des empilements des Exemples 1 à 3, ainsi que de la couche de TiO<sub>2</sub> d'un empilement commercialisé par la Société Saint-Gobain Glass France sous la marque « Bioclean<sup>TM</sup> », l'évaluation ayant été faite sans recuit, et après un recuit effectué dans les conditions  
15 suivantes : montée de l'ambiante à 500°C à une vitesse de 5°C/min, 2 heures à 500°C, refroidissement naturel.

Le test d'évaluation est le test de photodégradation de l'acide stéarique suivi par transmission infrarouge, décrit dans la demande  
20 internationale PCT WO 00/75087.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

TABLEAU 1

Empilement	TAS*	TAS*
	sans recuit (x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	après recuit (x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )
Exemple 1 (invention)	9,7	40
Exemple 2 (invention)	9,2	32
Exemple 3 (comparatif)	1,2	35

25

\* Test à l'acide stéarique

## REVENDECATIONS

1 - Structure comprenant un substrat portant, sur au moins une partie de sa surface, une couche à  
5 propriété photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) au moins en partie cristallisé dans sa forme anatase, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous d'au moins une couche de  $\text{TiO}_2$ , une sous-couche (SC) présentant une structure  
10 cristallographique ayant permis une assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de  $\text{TiO}_2$ , la propriété photocatalytique ayant été acquise sans une quelconque étape de chauffage.

15 2 - Structure selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) est à base d'un composé cristallisé dans un système cubique ou tétragonal et présentant une maille dont la dimension est celle de  $\text{TiO}_2$  cristallisé sous forme anatase à  $\pm 8 \%$  près,  
20 notamment à  $\pm 6 \%$  près.

3 - Structure selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) est constituée de  $\text{ATiO}_3$ , A désignant le baryum ou le strontium.

4 - Structure selon l'une des revendications 1 à  
25 3, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) a une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm.

5 - Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le substrat est constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de  
30 verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, le cas échéant, reçu au moins une autre couche  
35 fonctionnelle avant l'application de la sous-couche (SC).

6 - Structure selon la revendication 5, dans laquelle le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, caractérisée par le fait qu'au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) est  
5 une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique.

7 - Structure selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait qu'au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) est une  
10 couche à fonctionnalité optique, une couche de contrôle thermique ou une couche conductrice.

8 - Structure selon l'une des revendications 5 à 7, dans laquelle le substrat est en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisée par le fait que le substrat a  
15 reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.

9 - Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la couche à base de  $\text{TiO}_2$   
20 est constituée par du  $\text{TiO}_2$  seul ou par du  $\text{TiO}_2$  dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.

10 - Structure selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la couche de  $\text{TiO}_2$  a été  
25 déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

11 - Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) a été  
30 déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

12 - Structure selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée par le fait que  $\text{ATiO}_3$  a été déposé à  
35 température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou

faisceau d'ions, avec utilisation de cibles céramiques choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , ou  $\text{ATi}$  ;  
l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne  
5 contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de  
10 l'oxygène et de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATi}$  ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible,

la couche de  $\text{TiO}_2$  ayant été déposée dans une étape suivante dans la même enceinte de pulvérisation cathodique.

13 - Structure selon l'une des revendications 1 à  
15 12, caractérisée par le fait que la couche de  $\text{TiO}_2$  est revêtue par au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  $\text{TiO}_2$ , telle que  $\text{SiO}_2$ .

14 - Application de  $\text{ATiO}_3$  à la constitution d'une  
20 couche d'assistance à la cristallisation dans la forme anatase par croissance hétéroépitaxiale d'une couche supérieure à base de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, A désignant le baryum ou le strontium.

15 - Procédé de fabrication d'une structure telle  
25 que définie à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une sous-couche de  $\text{ATiO}_3$ , A  
30 représentant le baryum ou le strontium, puis une couche de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  $\text{TiO}_2$  pouvant ensuite être déposée le cas échéant sur cette dernière.

35 16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on effectue successivement le

dépôt de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$  et celui de la couche de  $\text{TiO}_2$  à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte,

5 les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et  $\text{ATi}$ , l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de

10  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de

15  $\text{ATi}$  ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ; et

la cible utilisée pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  étant  $\text{Ti}$  ou  $\text{TiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ .

17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il n'est pas effectué d'étape de

20 traitement thermique après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le cas échéant (de la) ou des sur-couche(s).

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16, dans lequel on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisé par le

25 fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC), on dépose sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et

30 le cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre  $250^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour le recuit, et à une température d'au moins  $600^\circ\text{C}$  pour la trempe.

19 - Procédé selon l'une des revendications 15 à

35 18, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$ , on dépose au moins une couche

fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous  
5 vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

20 - Vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou plus d'une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 13, la couche anti-  
10 salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche associée pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C03C25/52 C04B41/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C C04B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAKAHASHI, NAKABAYASHI, YAMADA, TANABE: "Photocatalytic properties of TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> bilayers deposited by reactive sputtering" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A, vol. 21, no. 4, July 2003 (2003-07), pages 1409-1413, XP002285583	1,2,4,5, 7-11,13, 20
Y	abstract * chapitre I, premier paragraphe* *chapitre III * * chapitre IV, partie B * ----- -/--	6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2005

Date of mailing of the international search report

31/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S



C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>OKUDERA, NONAMI: "Fabrication of silica-anatase multilayer coating on a K-Ca-Zn-Si glass substrate" THIN SOLID FILMS, vol. 441, 15 July 2003 (2003-07-15), pages 50-55, XP002285584 abstract table 2 * chapitre 4, page 55 *</p>	6
X	<p>US 2002/045073 A1 (FINLEY JAMES J) 18 April 2002 (2002-04-18) cited in the application abstract paragraph '0003! paragraph '0010! paragraph '0045! examples 50-53; table V table VI</p>	1,2,4, 9-11
A	<p>WO 03/009061 A (PPG IND OHIO INC) 30 January 2003 (2003-01-30) abstract page 11, paragraph 22 page 27; example</p>	1-20

## Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050532

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002045073	A1	18-04-2002	AU 3922502 A	27-05-2002
			CA 2417936 A1	23-05-2002
			EP 1315682 A2	04-06-2003
			JP 2004513864 T	13-05-2004
			MX PA03001686 A	09-06-2003
			WO 0240417 A2	23-05-2002
			US 2003235720 A1	25-12-2003
WO 03009061	A	30-01-2003	US 2003039843 A1	27-02-2003
			CA 2452723 A1	30-01-2003
			EP 1417158 A2	12-05-2004
			JP 2004535922 T	02-12-2004
			TR 200400058 T2	21-09-2004
			WO 03009061 A2	30-01-2003

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C25/52 C04B41/52

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03C C04B B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	TAKAHASHI, NAKABAYASHI, YAMADA, TANABE: "Photocatalytic properties of TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> bilayers deposited by reactive sputtering" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A, vol. 21, no. 4, juillet 2003 (2003-07), pages 1409-1413, XP002285583	1,2,4,5, 7-11,13, 20
Y	abrégé * chapitre I, premier paragraphe* *chapitre III * * chapitre IV, partie B * ----- -/--	6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	OKUDERA, NONAMI: "Fabrication of silica-anatase multilayer coating on a K-Ca-Zn-Si glass substrate" THIN SOLID FILMS, vol. 441, 15 juillet 2003 (2003-07-15), pages 50-55, XP002285584 abrégé tableau 2 * chapitre 4, page 55 *	6
X	US 2002/045073 A1 (FINLEY JAMES J) 18 avril 2002 (2002-04-18) cité dans la demande abrégé alinéa '0003! alinéa '0010! alinéa '0045! exemples 50-53; tableau V tableau VI	1,2,4, 9-11
A	WO 03/009061 A (PPG IND OHIO INC) 30 janvier 2003 (2003-01-30) abrégé page 11, alinéa 22 page 27; exemple	1-20

Renseignements relatifs

x membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050532

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002045073	A1	18-04-2002	AU 3922502 A	27-05-2002
			CA 2417936 A1	23-05-2002
			EP 1315682 A2	04-06-2003
			JP 2004513864 T	13-05-2004
			MX PA03001686 A	09-06-2003
			WO 0240417 A2	23-05-2002
			US 2003235720 A1	25-12-2003
WO 03009061	A	30-01-2003	US 2003039843 A1	27-02-2003
			CA 2452723 A1	30-01-2003
			EP 1417158 A2	12-05-2004
			JP 2004535922 T	02-12-2004
			TR 200400058 T2	21-09-2004
			WO 03009061 A2	30-01-2003